

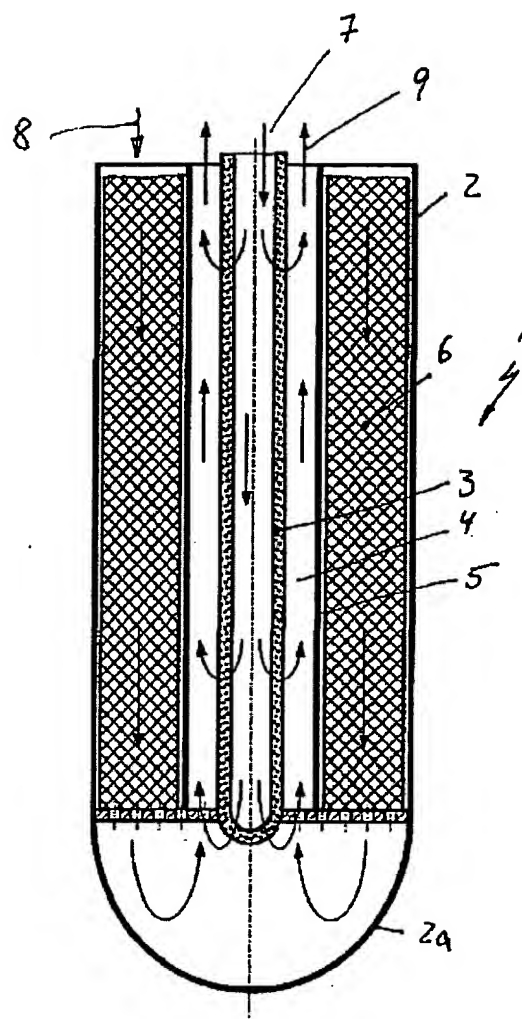
**Primary reformer used in recovery of methanol, ammonia or hydrogen has heating tubes connected to tubular reformer with inner burner or tubular pore burner**

**Patent number:** DE19921420  
**Publication date:** 2000-11-16  
**Inventor:** HEDERER HARTMUT (DE)  
**Applicant:** KRUPP UHDE GMBH (DE)  
**Classification:**  
- **international:** B01J8/06; C01C1/04; C01B3/00; C07C29/152; C07C31/04  
- **european:** B01J8/02D4; B01J8/02H; B01J8/06B; C01B3/02B; C01B3/38; C01B3/38B; C07C29/152  
**Application number:** DE19991021420 19990508  
**Priority number(s):** DE19991021420 19990508

**Report a data error here**

**Abstract of DE19921420**

The primary reformer has heating tubes connected to the tubular reformer with an inner burner or tubular pore burner in the tube stay utilizing the radiation heat.



Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

# Offenlegungsschrift DE 199 21 420 A 1

②1 Aktenzeichen: 199 21 420.4  
②2 Anmeldetag: 8. 5. 1999  
④3 Offenlegungstag: 16. 11. 2000

⑤1 Int. Cl. 7:  
**B 01 J 8/06**  
C 01 C 1/04  
C 01 B 3/00  
C 07 C 29/152  
// C 07 C 31/04

DE 199 21 420 A 1

⑦1 Anmelder:  
Krupp Uhde GmbH, 44141 Dortmund, DE  
  
⑦4 Vertreter:  
Patent- und Rechtsanwälte Meinke, Dabringhaus  
und Partner GbR, 44141 Dortmund

⑦2 Erfinder:  
Hederer, Hartmut, Dipl.-Ing. Dr., 44225 Dortmund,  
DE

⑤9 Entgegenhaltungen:  
EP 06 15 949 A2

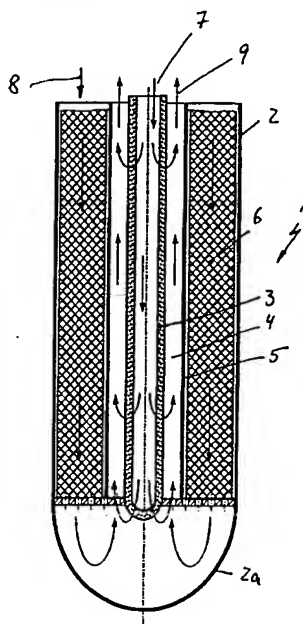
Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Primärreformer zum Einsatz bei der Methanol- oder Ammoniakgewinnung

⑤1 Bei einem Primärreformer zum Einsatz bei der Methanol-, Ammoniak- oder Wasserstoffgewinnung unter Einsatz einer Rohrbeheizung soll eine Lösung geschaffen werden, mit der eine noch kompaktere Bauweise ermöglicht wird bei Optimierung der Wärmezufuhr und Wärmeanpassung an die für die Verfahrensführung notwendigen Gegebenheiten.

Dies wird dadurch erreicht, daß den Rohrreformatoren über ihre gesamte Länge Heizrohre, wie Strahlungsrohre mit Innenbrenner oder rohrförmige Porenbrenner in dem die Strahlungsheizung ausnutzenden Rohrabstand zugeordnet sind bzw. daß der Reformer (1) als Doppelrohr ausgebildet ist mit konzentrischer Anordnung von Dampf-/Feedzuführung (8), Zuführung eines Oxidationsträgers (7) und Abführung (9) des reformierten Sythesegases, wobei eine Rohroberfläche von einem porösen, ggf. keramischen Rohr (3) gebildet ist zur Bereitstellung einer flammenlosen Verbrennung in der Betriebslage an dessen Oberfläche.



DE 199 21 420 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung richtet sich auf einen Primärreformer zum Einsatz bei der Methanol-, Ammoniak- oder Wasserstoffgewinnung unter Einsatz einer Rohrbeheizung.

Bei einer bekannten Standardreformerbauweise werden Reformerrohre Gasbrennern zugeordnet, die in der Regel ihre Wärme von oben, von unten und von der Seite abgeben. Daraus ergeben sich große Bauvolumina und vergleichsweise lange und aufwendige Sammlerkonstruktionen. Ein derartiger Reformer ist beispielsweise in der WO 95/11745 beschrieben. Dort ist in einem Gehäuse eine Mehrzahl von röhrenartigen Katalysatorgefäßen angeordnet mit einer Vielzahl von Brennern, die so angeordnet sind, daß die Katalysatorgefäße zwischen den Brennern liegen.

Eine ringförmige Anordnung von Bodenbrennern, bei denen die heißen Gase durch eine gasdurchlässige Strahlungswand geleitet und dann auf die Reformerrohre geführt werden, zeigt die japanische Anmeldung JP-2733307-B2, die dem Zweck dient, die hohe Wärmebelastung durch die Brennerflamme zu reduzieren.

Eine Mehrzahl von Möglichkeiten der Brenneranordnung im Boden oder in der Decke mit einer teilweise sehr aufwendigen Abgasführung, um an den Reformern eine möglichst gleichmäßige Temperatur zu erreichen, zeigt die EP-0 615 949-A2, wobei die WO 94/29013 eine Lösung zeigt mit einer Vielzahl von in einer Bodenplatte angeordneten Brennern, deren Flamme die Katalysatorrohre direkt beaufschlagt.

Führen einige der oben erwähnten Lösungen schon zur Verbesserung, insbesondere was die Bauvolumina der entsprechenden Geräte angeht gegenüber den herkömmlichen Konstruktionen, so liegt die Aufgabe der Erfindung darin, eine Lösung zu schaffen, mit der eine noch kompaktere Bauweise ermöglicht wird bei Optimierung der Wärmezufuhr und Wärmeanpassung an die für die Verfahrensführung notwendigen Gegebenheiten.

Mit einem Primärreformer der eingangs bezeichneten Art wird diese Aufgabe gemäß der Erfindung dadurch gelöst, daß den Reformern über ihre gesamte Länge Heizrohre, wie Strahlungsrohre mit Innenbrenner oder röhrenförmige Porenbrenner in dem die Strahlungsheizung ausnutzenden Rohrabstand zugeordnet sind. Als Porenbrenner werden poröse Brennröhre verstanden, an deren Oberfläche die Verbrennungsreaktion stattfindet, so daß diese gleichmäßig zum Glühen kommt. Dabei kann das Brenngas vorgemischt, teilvorgemischt oder rein sein. Beim teilvorgemischten oder reinen Brenngas erfolgt die Oxidationsmittelzugabe getrennt, so daß die flammenlose Verbrennung an bzw. in der Oberfläche der porösen Schicht stattfinden kann.

Mit dieser Lösung ist es möglich, die Strahlungsbrenner in Rohrform relativ nahe an die Reformerrohre (Rohrzuordnung ca. 1 : 1) heranzuführen, was automatisch zu einer kompakten Bauweise führt. Werden flammenlose Brenner, insbesondere Keramik- oder Sintermetallrohrbrenner eingesetzt, lassen sich diese auch in von der Kreisform abweichende Formen herstellen, so daß auch ein noch näheres Zusammenrücken aller Bauelemente möglich ist bei gleichzeitig optimalem Wärmeübergang vom Brenner zum Reformerrohr. Die Festkörperstrahlung des porösen Substrates überwiegt die Gasstrahlung und die konvektive Wärmeübertragung in der gegebenen Anordnung. Natürlich kann neben dem reinen Strahlungswärmeübergang auch ein konvektiver Wärmeübergang wenigstens teilweise oder bereichsweise vorkommen, ohne daß die Vorteile der Erfindung damit beeinträchtigt würden.

In Ausgestaltung ist nach der Erfindung vorgesehen, daß der Reformer als Doppelrohr ausgebildet ist mit konzentri-

schter Anordnung von Dampf-/Feedzuführung, Zuführung eines Oxidationsträgers und Abführung des reformierten Synthesegases, wobei eine Rohroberfläche von einem porösen, ggf. keramischen Rohr gebildet ist zur Bereitstellung einer flammenlosen Verbrennung in der Betriebslage an dessen Oberfläche.

Der Vorteil der Erfindung liegt darin, daß jedes Reformerrohr seine eigene integrierte Beheizung aufweist, wobei die Beheizung noch über die Länge des Reformerrohres variiert werden kann, wie dies weiter unten beschrieben ist. Die konzentrische Doppelrohrkonstruktion führt zu einer erheblichen Raumersparnis, da ein solcher Reformer deutlich kompakter gestaltet werden kann als herkömmliche Konstruktionen.

Weitere Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen. So kann vorgesehen sein, das poröse Rohr im Zentrum des Reformerrohres anzuordnen oder aber die Konstruktion kann so getroffen werden, daß das poröse Rohr das Reformerrohr konzentrisch außen umgibt oder das Rohrzentrum zur Führung bzw. Rückführung des reformierten Gases mit oder ohne Beheizungsgas herangezogen werden kann.

Wie weiter oben schon ausgeführt, können die zur Heizung herangezogenen porösen Rohre, z. B. Keramikrohre, einer Mehrzahl von Reformerrohren zugeordnet sein, so etwa als ein Kern, der von vier oder fünf oder sechs Reformerrohren umgeben ist. In gleicher Weise kann ein Keramikrohr aber auch eine Mehrzahl von Reformerrohren umhüllen und mit seiner Innenfläche die flammenlose Verbrennungsfläche bereitstellen.

Ein weiterer Vorteil der Erfindung liegt u. a. darin, daß, wenn gewünscht, und wie oben schon kurz angesprochen, die Beheizung über die Länge des Reformerrohres variiert werden kann. Um dies zu verwirklichen, sieht die Erfindung in Ausgestaltung vor, daß die Porösität des Brennerrohres über seine Länge unterschiedlich ausgebildet ist. Damit kann die Porösität der absorbierten Wärme angepaßt werden. Die eingelassene und vorgewärmte Luft bildet auf oder sehr nahe der Oberfläche eine flammenlose Verbrennung aus, deren Wärmestrahlung die Reformerrohre direkt beheizt und deren heißen Abgase je nach Rohrspaltweite noch konvektive Beiträge dazu liefern kann.

Im oberen Bereich eines einzelnen Reformerrohres, d. h. im Vorwärm- und Aufheizbereich für die Steam-reforming-Reaktion, kann nach der Erfindung das keramische Rohr durch ein teilweise geschlossenes oder wenig poröses Zuleitungsrohr ersetzt werden. Hierzu sieht die Erfindung vor, daß dem Anfang und/oder dem Ende des porösen Rohres ein gasundurchlässiger Rohrbereich zugeordnet ist. Da die konvektive Wärmezufuhr anfänglich ausreicht, dann aber der Wärmebedarf drastisch ansteigt, kann dem durch diese konstruktive Ausgestaltung Rechnung getragen werden.

In weiterer Ausgestaltung ist vorgesehen, daß das keramische Rohr von einem von den heißen Abgasen und vom reformierten Synthesegas durchströmten Ringraum umgeben ist, wobei dieser Ringraum mit Katalysator gefüllt ist.

Dabei kann vorgesehen sein, daß ein Teil des Katalysatorringraumes, insbesondere der dem geschlossenen zentralen Brennröhre zugeordnete, als Vorwärm- bzw. Pre-reforming-Zone und der der flammenlosen Brennzone gegenüberliegende Teil des Ringraumes als Reaktionszone für das Steam-reforming ausgebildet ist.

Weitere Merkmale, Einzelheiten und Vorteile der Erfindung ergeben sich aufgrund der nachfolgenden Beschreibung sowie anhand der Zeichnung. Diese zeigt in

Fig. 1 in vereinfachter Schnittdarstellung eine konzentrische Doppelrohrgestaltung mit partieller Oxidation,

Fig. 2 in vergleichbarer Darstellung ein Reformerrohr mit

teilweise geschlossenem, zentrischen Zuleitungsrohr,

Fig. 3 eine Doppelrohrgestaltung mit außen liegendem keramischen Brennröhr sowie in

Fig. 4 eine Doppelrohrkonstruktion mit außen liegendem keramischen Brennröhr und getrennter Heizgasführung.

Der allgemein mit 1 bezeichnete Reformer weist ein Mantelrohr 2 mit unterem Umlenkdom 2a auf, ein zentrisches, keramisch poröses Strahlungsrohr für die Zuleitung des Sauerstoffträgers, z. B. der Luft, wobei unter Bildung eines konzentrischen Spaltes 4 ein weiteres konzentrisches Innenrohr 5 vorgesehen ist, wobei der Mantelrohrspalt zwischen Einzelrohr 2 und Innenrohr 5 mit Katalysator 6 zur Bildung des Primärreformers gefüllt ist. Die Zufuhr z. B. der Luft ist mit Pfeilen 7 angedeutet, die Zufuhr von  $\text{CH}_4$  mit Dampf ist mit dem Pfeil 8 angedeutet.

Erkennbar ist hier eine eigene integrierte Beheizung durch das keramische Strahlungsrohr 3 möglich, wobei der Druck des zugeführten Oxidationsträgers größer ist als der Druck des zugeführten Synthesegases. Das reformierte Synthesegas dient als Wärmeträger und zugleich als Verbrennungsgaslieferant für die partielle Oxidation im Gegenstrom zur Primärreformer-Strömung. Dieser Austritt des reformierten Gases ist mit Pfeilen 9 dargestellt.

In Fig. 2 ist ein abgewandeltes Ausführungsbeispiel dargestellt. Hier ist das poröse Strahlungsrohr 3a nur im unteren Bereich des Primärreformers 1a vorgesehen, in Einstromungsrichtung 7a des Oxidationsträgers ist zunächst ein geschlossenes Zuleitungsrohr 10 für die heiße Luft vorgesehen. Auch hier ist der Katalysator 6 von einem Hüllrohr 2 umgeben.

Die Eintrittstemperatur der Reformer, mit Pfeil 8a angedeutet, kann zwischen  $270^\circ$  und  $500^\circ\text{C}$  liegen. In diesem Bereich, d. h. im Bereich eines Teiles des geschlossenen Rohres 10, erfolgt eine Vorwärmung, ggf. ein Pre-reforming, was mit einem Pfeil 11 angedeutet ist. Im Bereich bis zu 25% der Rohrlänge entsteht der größte Wärmebedarf. Hier beträgt die Temperatur ca.  $650^\circ\text{C}$ , der Bereich ist mit A bezeichnet. Am unteren Ende, mit B bezeichnet, kann die Temperatur bei etwa  $880^\circ\text{C}$  liegen.

Das poröse Strahlungsrohr 3a bildet die flammenlose Brennzonen an der Oberfläche und die Reaktionszone für das Steamreforming bei ca.  $1.050^\circ\text{C}$ . Im unteren Bereich kann auch hier das Strahlungsrohr geschlossen sein bei Temperaturen von ca.  $1.150^\circ\text{C}$ . Am oberen Austritt 9a des reformierten Gases weist dieses eine Temperatur von ca.  $500^\circ$  bis  $650^\circ\text{C}$  auf.

An dieser Stelle seien nochmals einige Vorteile dieser Konstruktion angegeben: Niedrigere, gleichmäßigere Wandtemperaturen als bei einer Kopfbefuerung, optimale Anpassung des Wärmebedarfs an die Rohrlänge bzw. Katalysatorfüllung, dichtere Packung der Rohre im Gesamtreformer, dadurch weniger Gewicht, einfache Hüllkonstruktion um die Rohre herum, da drucklos, u. dgl. mehr.

Wird auf einen Druckbehälter zurückgegriffen, kann das  $\text{CH}_4$  evtl. im Außenraum der Rohre ggf. durch externe Wärmerückgewinnung und bei Verlängerung des Luftzuführungsrohres und des Synthesegas-Rückführrohres oder durch Verlängerung des gesamten Rohres, z. B. außerhalb des isolierten "Reformerkastens", vorgewärmt werden.

In Fig. 3 ist eine Doppelrohrkonstruktion dargestellt mit außen liegendem keramischen Brennröhr 3b, d. h. die Zufuhr der Luft, Pfeile 7b, erfolgt von außen. Die Feed-Steam-Zuführung ist mit 8b bezeichnet, der Austritt des reformierten Gases mit 9b, der Primär-Reformkatalysator trägt das Bezugszeichen 6b. Damit ergibt sich ein enger Katalysatorhalterkorb außen, wobei eine Extra-Brenngaszuführung 7b von oben möglich ist für die flammenlose Brennzonen lediglich am Innenrand des porösen, keramischen Hüllrohres 3b.

Der Vorteil dieser Konstruktion liegt im Gleichstrom im Beheizungsteil und im Gegenstrom im Innenrohr. Das keramische Rohr hat nur einen Anschluß oben, wobei auch hier variable Porosität die unterschiedliche Beheizung in der Länge möglich macht. In weiterer Gestaltung können bei dieser Konstruktion mehrere Reformerrohre in einem beheizten Hüll- oder Füllrohr stecken, wobei größere Wärmeübertragungsflächen durch die Beheizung von außen ermöglicht werden.

Schließlich zeigt Fig. 4 eine Konstruktion, die wiederum ein keramisches, außen liegendes Brennröhr 3c zeigt, allerdings erfolgt hier die Heizgasführung ohne Vermischung mit dem Synthesegas, das mit dem Pfeil 9c dargestellte reformierte Synthesegas wird nicht mit den Verbrennungsgasen vermischt. Die flammenlose Brennzonen ist wiederum an der Innenwand des keramischen Rohres 3c.

Eine Besonderheit der Fig. 4 besteht darin, daß die rechte Figurenhälfte eine Strömung des Heizgases von oben nach unten wiedergibt, während die linke Figurenhälfte eine Heizgasführung von unten nach oben andeutet. Der untere Anschlußflansch, mit 12 bezeichnet, kann ähnlich wie bei Gasanschlußflanschen mit halbschaligen Einlagen versehen sein, worauf es hier nicht näher ankommt.

Die Vorteile dieser Konstruktion bestehen wieder darin, daß große Heizflächen am Außenteil des Reformers vorhanden sind, konvektiver und Strahlungswärmeübergang von heißem Abgas an das Reformerrohr ist entweder im reinen Gegenstrom oder im Gleichstrom möglich, gleichzeitig mit reinem Strahlungswärmeübergang von den heißen Brennoberflächen an das Rohr.

Hierbei ist auch eine optimale Wärmezufuhr an den Stellen mit höchstem Wärmebedarf möglich. Dadurch ergeben sich keine Überhitzungen, weniger Rußbildung und bessere  $\text{CO}$ - und  $\text{H}_2$ -Umsetzung. Auch hier ist eine Vorwärmzone für Steam-reforming möglich, etwa durch unporöses Außenrohr, es ergibt sich ein einfacher Druckbehälter für die heiße Luft außen, keine Vermischung von Abgas und Synthesegas, das Keramikrohr hat nur Außendruck auszuhalten und ist somit nur gering mechanischen Belastungen ausgesetzt.

Ein derartiges Hüllrohr kann auch mehreckig ausgebildet sein und mehr als ein Reformerrohr einschließen, wie dies schon in Verbindung mit Fig. 3 beschrieben wurde.

Natürlich sind die beschriebenen Ausführungsbeispiele der Erfindung noch in vielfacher Hinsicht abzuändern, ohne den Grundgedanken zu verlassen. Dies gilt insbesondere für die Packungsdichte, Rohrabstände u. dgl. mehr. Alle beteiligten Rohre können beispielsweise rautenförmig dicht an dicht gepackt sein, in wechselnder Folge als Brennerrohr und Reformerrohr, um nur ein Beispiel zu nennen.

#### Patentansprüche

1. Primärreformer zum Einsatz bei der Methanol-, Ammoniak- oder Wasserstoffgewinnung unter Einsatz einer Rohrbeheizung, dadurch gekennzeichnet, daß den Rohrreformern über ihre gesamte Länge Heizrohre, wie Strahlungsrohre mit Innenbrenner oder rohrförmige Porenbrenner in dem die Strahlungsbeheizung ausnutzenden Rohrabstand zugeordnet sind.
2. Reformer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Reformer (1) als Doppelrohr ausgebildet ist mit konzentrischer Anordnung von Dampf-/Feedzuführung (8), Zuführung eines Oxidationsträgers (7) und Abführung (9) des reformierten Synthesegases, wobei eine Rohroberfläche von einem porösen, ggf. keramischen Rohr (3) gebildet ist zur Bereitstellung einer flammenlosen Verbrennung in der Betriebslage an des-

sen Oberfläche.

3. Reformier nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das poröse Rohr (3, 3a) im Zentrum des Reformierrohres (1) angeordnet ist.

4. Reformier nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein poröses Rohr (3b, 3c) das Reformierrohr konzentrisch außen umgibt. 5

5. Reformier nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Porosität des Rohres (3) über seine Länge unterschiedlich ausgebildet ist. 10

6. Reformier nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß dem Anfang und/oder dem Ende des porösen Rohres (3a) ein gasundurchlässiger, ggf. isolierter Rohrbereich (10) zugeordnet ist. 15

7. Reformier mit zentrischem keramischem Rohr, dadurch gekennzeichnet, daß das poröse Rohr (3) von einem von den heißen Abgasen und vom reformierten Synthesegas durchströmten Ringraum umgeben ist, wobei dieser Ringraum (6) mit Katalysator gefüllt ist. 20

8. Reformier nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil des Katalysatorringraumes, insbesondere der dem geschlossenen zentrischen Brennrrohr zugeordnete, als Vorwärm- bzw. Pre-reforming-Zone und der der flammenlosen Brennzonen gegenüberliegende Teil des Ringraumes als Reaktionszone für das Steam-reforming ausgebildet ist. 25

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

30

35

40

45

50

55

60

65

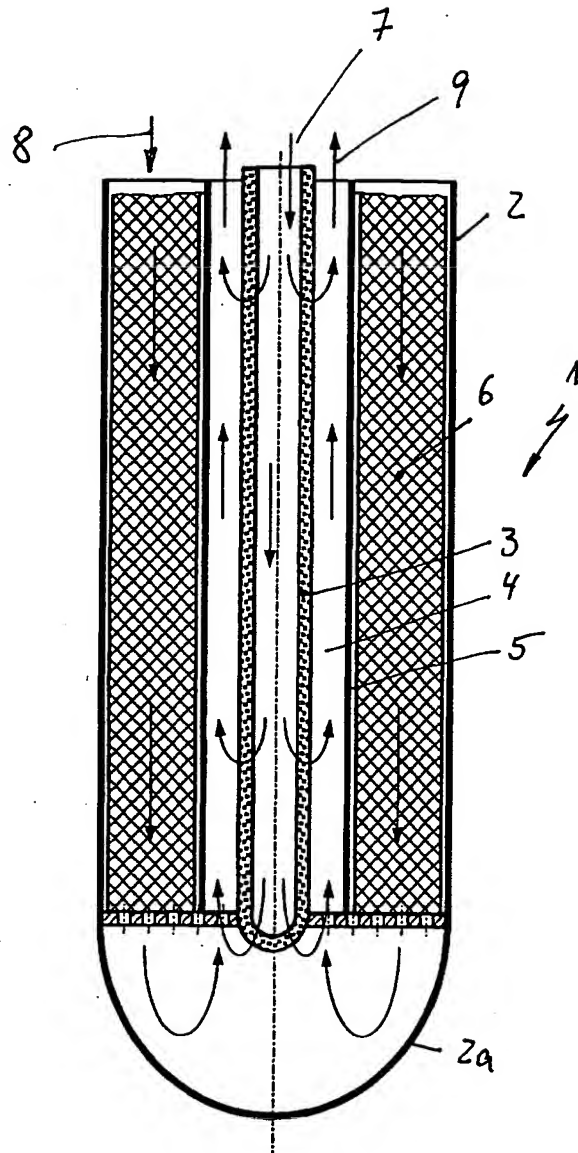


Fig. 1

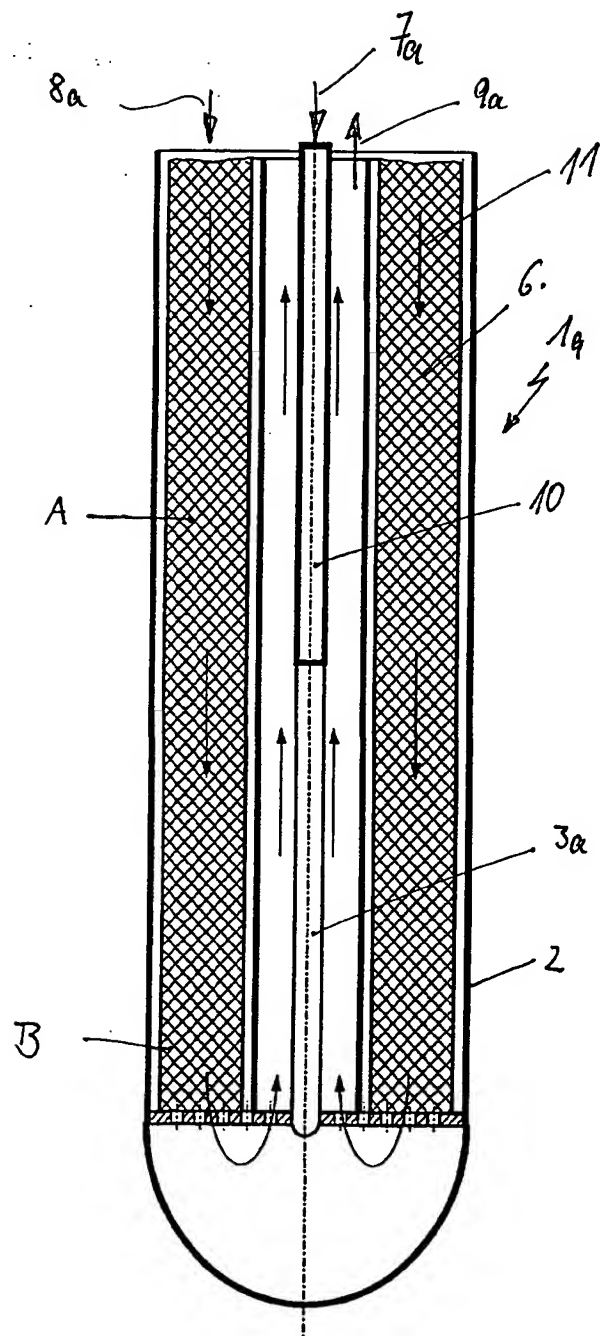


Fig. 2



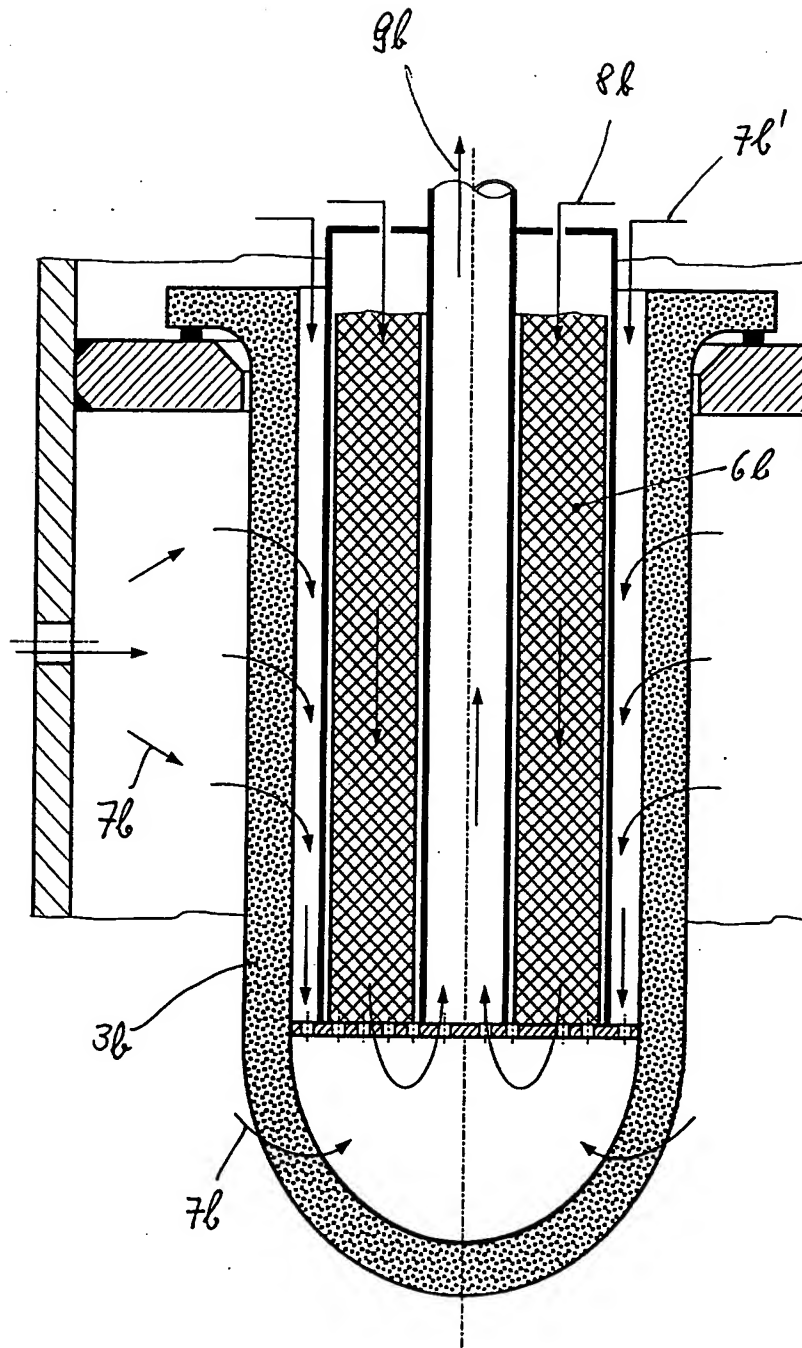


Fig. 3

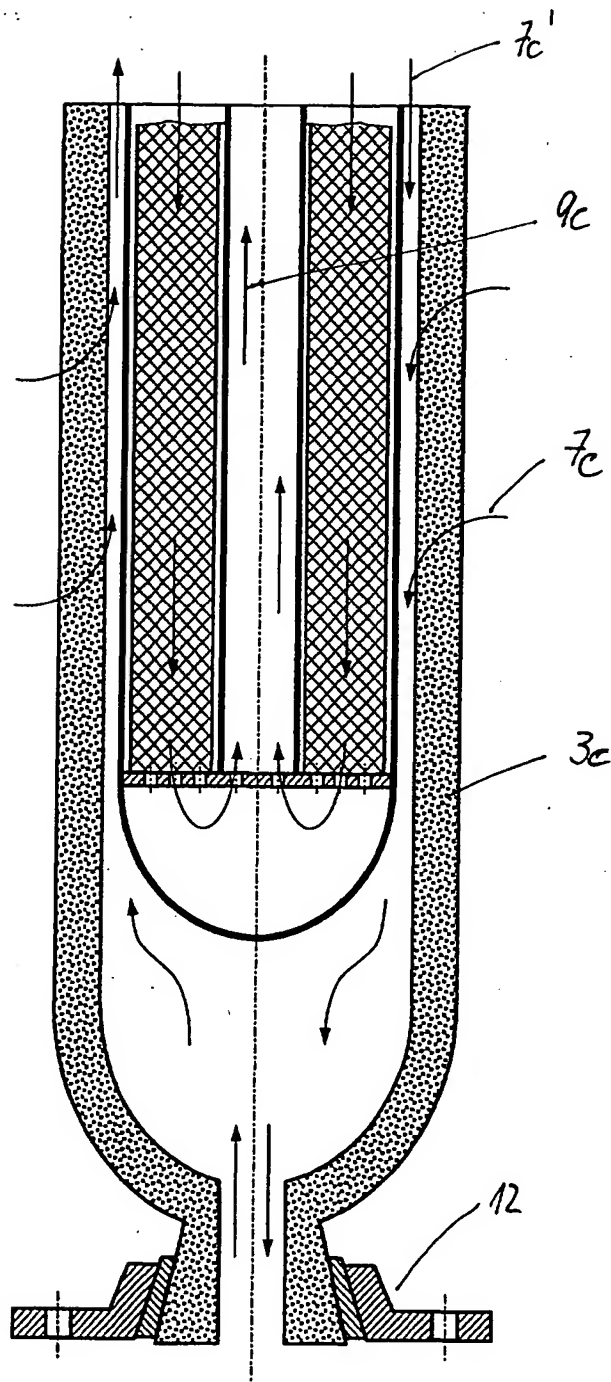


Fig. 4